

P A T E N T COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

BASF AKTIENGESELLSCHAFT
D-67056 Ludwigshafen
ALLEMAGNE

Date of mailing (day/month/year) 17 November 2000 (17.11.00)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference 0050/049917	
International application No. PCT/EP00/03229	International filing date (day/month/year) 11 April 2000 (11.04.00)

1. The following indications appeared on record concerning:

☒ the applicant ☒ the inventor ☐ the agent ☐ the common representative

Name and Address LORENZ, Reinhard Muehlweg 44 D-67117 Limburgerhof Germany	State of Nationality DE	State of Residence DE
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	Teleprinter No.	

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

☐ the person ☐ the name ☒ the address ☐ the nationality ☐ the residence

Name and Address LORENZ, Reinhard Freisenbrock 61 D-48366 Laer Germany	State of Nationality DE	State of Residence DE
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	Teleprinter No.	

3. Further observations, if necessary:

4. A copy of this notification has been sent to:

<input checked="" type="checkbox"/> the receiving Office	<input type="checkbox"/> the designated Offices concerned
<input type="checkbox"/> the International Searching Authority	<input checked="" type="checkbox"/> the elected Offices concerned
<input checked="" type="checkbox"/> the International Preliminary Examining Authority	<input type="checkbox"/> other:

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer A. Karkachi Telephone No.: (41-22) 338.83.38
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	--------------------------------------------------------------------------------------

100

101

102

103

104

105

106

107

108

109

110

111

112

113

114

115

116

117

118

119

120

121

122

123

124

125

126

127

128

129

130

131

132

133

134

135

136

137

138

139

140

141

142

143

144

145

146

147

148

149

150

151

152

153

154

155

156

157

158

159

160

161

162

163

164

165

166

167

168

169

170

171

172

173

174

175

176

177

178

179

180

181

182

183

184

185

186

187

188

189

190

191

192

193

194

195

196

197

198

199

200

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner
 US Department of Commerce
 United States Patent and Trademark
 Office, PCT
 2011 South Clark Place Room
 CP2/5C24
 Arlington, VA 22202
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 17 November 2000 (17.11.00)	
International application No. PCT/EP00/03229	Applicant's or agent's file reference 0050/049917
International filing date (day/month/year) 11 April 2000 (11.04.00)	Priority date (day/month/year) 20 April 1999 (20.04.99)
Applicant LORENZ, Reinhard et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:



in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

13 October 2000 (13.10.00)



in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was

was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer A. Karkachi Telephone No.: (41-22) 338.83.38
------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----------------------------------------------------------------------

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 0050/049917	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 00/ 03229	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 11/04/2000	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 20/04/1999
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

- a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.
- ☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.
- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das
- ☐ in der internationalen Anmeldung in Schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung

- ☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.
- ☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der Zusammenfassung

- ☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.
- ☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. _____

- ☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen
- ☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.
- ☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.
- ☒ keine der Abb.



A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08G18/48 C08K3/00 C08G18/24

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G C08K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 553 848 A (ASAHI GLASS CO LTD) 4. August 1993 (1993-08-04) Seite 2, Zeile 1 - Seite 4, Zeile 29 Seite 7, Zeile 41 - Zeile 61 Seite 9, Zeile 51 - Zeile 58 Beispiel 1; Tabellen 1-3 ---	1-5,8-10
X	US 5 605 939 A (HAGER STANLEY L) 25. Februar 1997 (1997-02-25) Spalte 3, Zeile 61 - Spalte 4, Zeile 57 Beispiel 2; Tabelle 2 ---	1,5,8-10
X	EP 0 406 440 A (ASAHI GLASS CO LTD) 9. Januar 1991 (1991-01-09) Seite 3, Zeile 8 - Seite 5, Zeile 19 Seite 13, Zeile 14 - Seite 14, Zeile 24 Ansprüche 1-4 --- -/--	10

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie^o Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

18. August 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

29/08/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Neugebauer, U



C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 200 701 A (JAMES DAVID B ET AL) 29. April 1980 (1980-04-29) Spalte 1, Zeile 4 -Spalte 2, Zeile 22 Beispiel 2; Tabelle 2 Beispiel 1 -----	10
X	US 5 357 038 A (REISCH JOHN W ET AL) 18. Oktober 1994 (1994-10-18) in der Anmeldung erwähnt Beispiele 1,2; Tabelle I Anspruch 1 -----	1,2,5,7, 8,10



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/03229

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0553848	A	04-08-1993	DE 69324287 D	12-05-1999
			DE 69324287 T	19-08-1999
			JP 5305629 A	19-11-1993
			US 5437822 A	01-08-1995

US 5605939	A	25-02-1997	AU 1544897 A	20-08-1997
			BR 9706974 A	06-04-1999
			CA 2241627 A	31-07-1997
			CN 1209820 A	03-03-1999
			DE 69700406 D	16-09-1999
			DE 69700406 T	23-03-2000
			WO 9727236 A	31-07-1997
			EP 0876416 A	11-11-1998
			ES 2135287 T	16-10-1999
			US 5648559 A	15-07-1997

EP 0406440	A	09-01-1991	WO 9007537 A	12-07-1990
			JP 2276821 A	13-11-1990
			JP 2989625 B	13-12-1999

US 4200701	A	29-04-1980	GB 1590472 A	03-06-1981
			US 4281072 A	28-07-1981

US 5357038	A	18-10-1994	US 5266681 A	30-11-1993
			AU 7484794 A	22-03-1995
			EP 0716665 A	19-06-1996
			WO 9506676 A	09-03-1995
			AU 4678793 A	03-03-1994
			DE 69321474 D	12-11-1998
			DE 69321474 T	27-05-1999
			EP 0654056 A	24-05-1995
			ES 2124317 T	01-02-1999
			JP 7509521 T	19-10-1995
			WO 9403519 A	17-02-1994



PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C08G 18/48, C08K 3/00, C08G 18/24	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/63270 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 26. Oktober 2000 (26.10.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/03229 (22) Internationales Anmeldedatum: 11. April 2000 (11.04.00) (30) Prioritätsdaten: 199 17 897.6 20. April 1999 (20.04.99) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LORENZ, Reinhard [DE/DE]; Muehlweg 44, D-67117 Limburgerhof (DE). BAUER, Stephan [DE/DE]; Heinrich-Witte-Strasse 40, D-49179 Ostercappeln (DE). JUNGE, Dieter [DE/DE]; Jean-Ganss-Strasse 38, D-67227 Frankenthal (DE). BAUM, Eva [DE/DE]; Ruhlander Strasse 123, D-01987 Schwarzeide (DE). HARRE, Kathrin [DE/DE]; Silcherstrasse 4, D-01109 Dresden (DE). ERBES, Jörg [DE/DE]; Jollystrasse 33, D-76137 Karlsruhe (DE). OSTROWSKI, Thomas [DE/DE]; Waldenburgerstrasse 16, D-44581 Castrop-Rauxel (DE). GROSCH, Georg, Heinrich [DE/DE]; Berliner Strasse 16, D-67098 Bad Dürkheim (DE).		(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE). (81) Bestimmungsstaaten: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF POLYURETHANES (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYURETHANEN (57) Abstract The invention relates to a method for producing polyurethanes by reacting at least one polyisocyanate with at least one compound having at least two hydrogen atoms that are reactive with isocyanate groups. The method is characterised in that at least one polyether alcohol is used for the connection to at least two active hydrogen atoms. Said polyether alcohol is produced by adding alkylene oxides to H-functional initiator substances by means of multi-metal cyanide catalysis. The reaction is carried out in the presence of at least one metallic salt. (57) Zusammenfassung Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen durch Umsetzung mindestens eines Polyisocyanats mit mindestens einer Verbindung mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen, dadurch gekennzeichnet, dass als Verbindung mit mindestens zwei aktiven Wasserstoffatomen mindestens ein Polyetheralkohol eingesetzt wird, hergestellt durch Anlagerung von Alkylenoxiden an H-funktionelle Startsubstanzen mittels Multimetallcyanid-Katalyse, und die Umsetzung in Anwesenheit von mindestens einem Metallsalz durchgeführt wird.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen

Beschreibung

- 5 Polyurethane werden in großen Mengen hergestellt. Ein wesentliches Ausgangsprodukt zur ihrer Herstellung sind Polyetheralkohole. Deren Herstellung erfolgt zumeist durch katalytische Anlagerung von niederen Alkylenoxiden, insbesondere Ethylenoxid und Propylenoxid, an H-funktionelle Starter. Als Katalysatoren
- 10 werden zumeist basische Metallhydroxide oder Salze verwendet, wobei das Kaliumhydroxid die größte praktische Bedeutung hat.

- Bei der Synthese von Polyetherpolyolen mit langen Ketten und Hydroxylzahlen von ca. 26 bis ca. 60 mg KOH/g, wie sie besonders
- 15 zur Herstellung von Polyurethan-Weichschäumen eingesetzt werden, kommt es bei fortschreitendem Kettenwachstum zu Nebenreaktionen, die zu Störungen im Kettenaufbau führen. Diese Nebenprodukte werden als ungesättigte Bestandteile bezeichnet und führen zu einer Beeinträchtigung der Eigenschaften der resultierenden
- 20 Polyurethan-Materialien. Insbesondere haben diese ungesättigten Bestandteile, die die OH-Funktionalität 1 aufweisen, folgende Konsequenzen:

- Sie sind aufgrund ihres z.T. sehr niedrigen Molekulargewichtes flüchtig und erhöhen so den Gesamtgehalt an
- 25 flüchtigen Bestandteilen im Polyetherpolyol und in den daraus hergestellten Polyurethanen, insbesondere Polyurethan-Weichschäumen.
- 30 • Sie wirken bei der Herstellung des Polyurethans als Kettenabbrecher, weil sie die Vernetzung des Polyurethans bzw. den Aufbau des Molekulargewichtes des Polyurethans verzögern bzw. verringern.
- 35 Es ist daher technisch sehr wünschenswert, die ungesättigten Bestandteile soweit als möglich zu vermeiden.

- Ein Weg zur Herstellung von Polyetheralkoholen mit einem geringen Gehalt an ungesättigten Bestandteilen ist die Verwendung von
- 40 Multimetallcyanidkatalysatoren, zumeist Zinkhexacyanometallaten, als Alkoxylierungskatalysatoren. Es gibt eine große Zahl von Dokumenten, in denen die Herstellung von Polyetheralkoholen mittels derartiger Katalysatoren beschrieben wird. So wird in DD-A-203 735 und DD-A-203 734 die Herstellung von Polyether-
- 45 polyolen unter Verwendung von Zinkhexacyanocobaltat beschrieben. Durch Verwendung von Multimetallcyanidkatalysatoren kann der Gehalt an ungesättigten Bestandteilen im Polyetherpolyol auf

ca. 0,003 bis 0,009 meq/g abgesenkt werden - bei konventioneller Katalyse mit Kaliumhydroxid findet man etwa 10-fache Mengen (ca. 0,03 bis 0,08 meq/g).

- 5 Auch die Herstellung der Zinkhexacyanometallate ist bekannt. Üblicherweise erfolgt die Herstellung dieser Katalysatoren, indem Lösungen von Metallsalzen, wie Zinkchlorid, mit Lösungen von Alkali- oder Erdalkalimetallcyanometallaten, wie Kaliumhexacyanocobaltat, umgesetzt werden. Zur entstehenden Fällungssuspension
- 10 wird in der Regel sofort nach dem Fällungsvorgang eine wasser-mischbare, Heteroatome enthaltende Komponente zugegeben. Diese Komponente kann auch bereits in einer oder in beiden Edukt-lösungen vorhanden sein. Diese wassermischbare, Heteroatome enthaltende Komponente kann beispielsweise ein Ether, Polyether,
- 15 Alkohol, Keton oder eine Mischung davon sein. Derartige Verfahren sind beispielsweise in US 3,278,457, US 3,278,458, US 3,278,459, US 3,427,256, US 3,427,334, US 3,404,109, US 3,829,505, US 3,941,849, EP 283,148, EP 385,619, EP 654,302, EP 659,798, EP 665,254, EP 743,093, EP 755,716, EP 862,947, EP 892,002,
- 20 US 4,843,054, US 4,877,906, US 5,158,922, US 5,426,081, US 5,470,813, US 5,482,908, US 5,498,583, US 5,523,386, US 5,525,565, US 5,545,601, JP 7,308,583, JP 6,248,068, JP 4,351,632 und US-A-5,545,601 beschrieben.
- 25 Ein Problem bei der Verwendung von Polyetheralkoholen, die mittels Multimetallcyanidkatalysatoren hergestellt wurden, ist deren im Vergleich zu anderen, mittels Hydroxiden katalysierten Polyetheralkoholen geringere Reaktivität. Um diesen Mangel zu beheben, wird in WO 94/03519 vorgeschlagen, den mittels Multi-
- 30 metallcyanidkatalysatoren hergestellten Polyetheralkoholen nach der Entfernung des Katalysators Alkalimetalloxide und -hydroxide und/oder Erdalkalimetalloxide und -hydroxide in einer Menge von 0,5 bis 10 ppm zuzusetzen.
- 35 Es hat sich jedoch gezeigt, daß mittels Multimetallcyanidkatalysatoren hergestellte Polyetheralkohole, denen die in WO 94/03519 beschriebenen Verbindungen zugesetzt wurden, zur der Herstellung von Polyurethan-Weichschaumstoffen nicht einsetzbar sind. Die so hergestellten Schaumstoffe weisen starke, durch den ganzen
- 40 Probenkörper gehende Rißbildungen auf. Darüber hinaus wird eine starke Dunkelbraunverfärbung der Schaumstoffmuster beobachtet.

- Bei völligem Verzicht auf den Zusatz von Metallverbindungen zu Polyetheralkoholen, die mittels Multimetallcyanidkatalysatoren
- 45 hergestellt wurden, ist, wie oben ausgeführt, deren Reaktivität unzureichend. Es kommt in vielen Fällen zu Rißbildungen. Erhöht man die Menge an Katalysator, insbesondere die Menge an Zinn-

katalysator, so kann die Rißbildung zwar verhindert werden, aber die Schaumstoffe sind zumeist geschlossenzellig. Die Verschäumbarkeit der Polyetherole wird vom Schaumstoffhersteller um so besser beurteilt, wenn die Zugabemenge an Zinnkatalysatoren

5 der A-Komponente, bestehend aus Polyolen, Katalysatoren, Treibmitteln und Hilfsstoffen, eine möglichst große Variabilität aufweist, bei gleichzeitiger ausreichender Offenzzelligkeit, ausreichender mechanischer Eigenschaften und homogener Struktur des Schaumstoffes.

10

Aufgabe der Erfindung war es, die Reaktivität von Polyetheralkoholen, die mittels Multimetallcyanidkatalysatoren hergestellt wurden, zu erhöhen, ohne daß es zu den aufgeführten Nachteilen bei der Herstellung von Polyurethan-Weichschaumstoffen kommt.

15

Die Erfindung konnte überraschenderweise gelöst werden, indem man zu Polyetheralkoholen, die mittels Multimetallcyanidkatalysatoren hergestellt wurden, Metallsalze zufügt.

20 Gegenstand der Erfindung sind demzufolge Polyetheralkohole, herstellbar durch Anlagerung von Alkylenoxiden an H-funktionelle Startsubstanzen mittels Multimetallcyanidkatalysatoren, dadurch gekennzeichnet, daß man ihnen Metallsalze zufügt.

25 Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen, insbesondere Polyurethan-Weichschaumstoffen durch Umsetzung von Isocyanaten mit Verbindungen mit mindestens zwei aktiven Wasserstoffatomen, dadurch gekennzeichnet, daß als Verbindungen mit mindestens zwei aktiven Wasser-

30 stoffatomen Polyetherole, herstellbar durch Anlagerung von Alkylenoxiden an H-funktionelle Startsubstanzen mittels Multimetallcyanidkatalysatoren, denen Metallsalze zugefügt wurden, eingesetzt werden.

35 Gegenstand der Erfindung sind weiterhin Polyurethane, insbesondere Polyurethan-Weichschaumstoffe, herstellbar durch Umsetzung von Isocyanaten mit Verbindungen mit mindestens zwei aktiven Wasserstoffatomen, dadurch gekennzeichnet, daß als Verbindungen mit mindestens zwei aktiven Wasserstoffatomen

40 Polyetherole, herstellbar durch Anlagerung von Alkylenoxiden an H-funktionelle Startsubstanzen mittels Multimetallcyanidkatalysatoren, eingesetzt werden und die Umsetzung in Gegenwart von Metallsalzen durchgeführt wird.

45 Als Metallsalze werden vorzugsweise solche der allgemeinen Formel $M^{(A+)}_a X^{(B-)}_b$ eingesetzt, wobei

M - ein Alkali- oder Erdalkalimetall, ein Ammoniumion, Bor, Aluminium oder Wasserstoff

X - ein organischen oder anorganisches Anion, wobei

5

A⁺ die Wertigkeit des Kations,
B⁻ die Wertigkeit des Anions,
a und b ganze Zahlen

10 bedeuten mit der Maßgabe, daß die Elektroneutralität der Verbindung gewährleistet ist.

Vorzugsweise werden Metallsalze der allgemeinen Formel $M^{(A+)}_a X^{(B-)}_b$ eingesetzt, wobei

15

$M^{(A+)} =$ Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺, NH₄⁺, Be²⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺
und

$X^{(B-)} =$ F⁻, Cl⁻, ClO⁻, ClO₃⁻, ClO₄⁻, Br⁻, J⁻, JO₃⁻, CN⁻,
OCN⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, HCO₃⁻, CO₃²⁻, S²⁻, SH⁻, HSO₃⁻, SO₃²⁻, HSO₄⁻,
20 SO₄²⁻, S₂O₂²⁻, S₂O₃²⁻, S₂O₄²⁻, S₂O₅²⁻, S₂O₆²⁻, S₂O₇²⁻, S₂O₈²⁻,
H₂PO₂⁻, H₂PO₄⁻, HPO₄²⁻, PO₄³⁻, P₂O₇⁴⁻, (OC_nH_{2n+1})⁻,
(C_nH_{2n-1}O₂)⁻, (C_{n+1}H_{2n-2}O₄)²⁻
mit n = 1-20

25 und deren Mischsalze und Mischungen, wobei

A⁺ die Wertigkeit des Kations,
B⁻ die Wertigkeit des Anions,
a und b ganze Zahlen

30

bedeuten mit der Maßgabe, daß die Elektroneutralität der Verbindung gewährleistet ist.

Besonders bevorzugt werden Salze der allgemeinen Formel Formel

35 $M^{(A+)}_a X^{(B-)}_b$ eingesetzt, bei denen

$M^{(A+)} =$ Li⁺, Na⁺, K⁺, NH₄⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, und

$X^{(B-)} =$ F⁻, Cl⁻, Br⁻, J⁻, NO₃⁻, HCO₃⁻, CO₃²⁻, HSO₄⁻, SO₄²⁻, H₂PO₄⁻,
40 HPO₄²⁻, PO₄³⁻, (OC_nH_{2n+1})⁻, (C_nH_{2n-1}O₂)⁻, (C_{n+1}H_{2n-2}O₄)²⁻
mit n = 1-20

und deren Mischsalze und Mischungen, wobei

45 A⁺ die Wertigkeit des Kations,
B⁻ die Wertigkeit des Anions,
a und b ganze Zahlen

bedeuten mit der Maßgabe, daß die Elektroneutralität der Verbindung gewährleistet ist.

Besonders bevorzugt sind Kaliumsalze, insbesondere Kaliumchlorid, 5 Kaliumphosphat und Kaliumacetat.

Die Salze werden vorzugsweise in einer Menge von 0,5 bis 50 ppm, bezogen auf die A-Komponente, eingesetzt. Der Zusatz der Salze erfolgt vorzugsweise zu den Polyetheralkoholen und kann vorzugs- 10 weise nach der Herstellung der Polyetheralkohole, vor oder insbesondere nach dem Reinigungsschritt der Polyetheralkohole erfolgen. Es ist jedoch auch möglich, die Salze bereits vor der Polyetheralkoholsynthese zuzusetzen, wobei dies vorzugsweise durch Zusatz zur Startsubstanz erfolgen kann. Die Salze verhalten sich 15 bei der Herstellung der Polyetheralkohole inert. Um eine optimale Mischung der Salze mit dem Polyetheralkohol zu bewirken, werden diese vorzugsweise als Lösung zugesetzt. Als Lösungsmittel kann Wasser verwendet werden, es ist jedoch auch möglich, die Salze zunächst mit einem Teil des Polyetheralkohols zu Mischen und 20 diese Mischung danach dem Polyetheralkohol zuzusetzen.

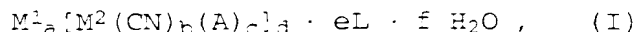
In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung können die Salze einem Treibmittel, insbesondere Wasser zugesetzt werden. In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung können die 25 Salze auch einem Katalysator und oder einem Hilfsstoff zugesetzt werden. In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung können die Salze auch der Isocyanatkomponente zugesetzt werden.

Erfindungsgemäß können die Metallsalze auch in mehr als in einer 30 Komponente zugesetzt werden.

Die Herstellung der Polyetheralkohole erfolgt, wie ausgeführt, durch katalytische Anlagerung von Alkylenoxiden, insbesondere Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Vinyloxiran, Styroloxid 35 oder Mischungen aus mindestens zwei der genannten Alkylenoxide. Besonders vorteilhaft ist der Einsatz der erfindungsgemäßen Katalysatoren bei der Anlagerung von Propylenoxid, Ethylenoxid und deren Gemische.

40 Als Startsubstanzen kommen, wie ausgeführt, H-funktionelle Verbindungen zum Einsatz. Bevorzugt eingesetzt werden zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyetheralkohole zwei- und/oder dreifunktionelle Alkohole, vorzugsweise Ethylenglykol, Diethylenglykol, Propylenglykol, Dipropylenglykol, Butandiol-1,4, 45 Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Wasser sowie beliebige Mischungen aus mindestens zwei der genannten Verbindungen.

Die als Katalysatoren eingesetzten Multimetallcyanidverbindungen haben die allgemeine Formel



5

wobei

- 10 M^1 ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Zn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Mo^{4+} , Mo^{6+} , Al^{3+} , V^{4+} , V^{5+} , Sr^{2+} , W^{4+} , W^{6+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} , V^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Cu^{2+} und Mischungen daraus,
- 15 M^2 ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , V^{4+} , V^{5+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Rh^{3+} , Ru^{2+} , Ir^{3+} bedeuten und M^1 und M^2 gleich oder verschieden sind,
- 20 A ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Halogenid, Hydroxyd, Sulfat, Carbonat, Cyanid, Thiocyanat, Isocyanat, Cyanat, Carboxylat, Oxalat oder Nitrat,
- L ein mit Wasser mischbarer Ligand, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Alkohole Aldehyde, Ketone, Ether, Polyether Ester, Harnstoffe, Amide, Nitrile, und Sulfide
- 25 b , c , und d so ausgewählt sind, daß die Elektoneutralität der Verbindung gewährleistet ist, und
- e die Koordinationszahl des Liganden bedeuten,
- 30 f die Koordinationszahl von Wasser bedeutet,
- eingesetzt werden.

35 Die eingesetzten Katalysatoren können röntgenographisch amorph sein, wie in EP-A-654,302 oder EP-A-743,093 beschrieben. Ferner können die Katalysatoren röntgenographisch kristallin sein mit einem Röntgenbeugungsdiagramm, wie es in EP-A-755,716 beschrieben wird.

40 Die Katalysatoren können entweder ausgehend von den Alkali- oder Erdalkalicyanometallaten hergestellt werden, wie es in EP-A-555,053 beschrieben, oder aus den Cyanometallatsäuren, wie in EP-A-862,947, beschrieben.

45

Die Katalysatoren können als Pulver oder als Pasten eingesetzt werden. Die Verwendung von Pasten ist in WO 97/26,080 beschrieben.

- 5 Ferner können Katalysatoren eingesetzt werden, bei denen die Multimetallcyanidverbindungen auf inerte organische und/oder anorganische Träger aufgebracht, in diese eingebracht oder zu Katalysator-haltigen Formkörpern verformt werden.
- 10 Die Anlagerung der Alkylenoxide erfolgt bei den üblichen Bedingungen, bei Temperaturen im Bereich von 60 bis 180°C, bevorzugt zwischen 90 bis 140°C, insbesondere zwischen 100 bis 130°C und Drücken im Bereich von 0 bis 15 bar, bevorzugt im Bereich von 0 bis 10 bar und insbesondere im Bereich von 0 bis 5 bar.
- 15 Die Starter/DMC-Mischung vor Beginn der Alkoxylierung kann gemäß der Lehre von WO 98/52,689 durch Strippen vorbehandelt werden.

Nach Beendigung der Anlagerung der Alkylenoxide wird der Polyetheralkohol nach üblichen Verfahren aufgearbeitet, indem die

20 nicht umgesetzten Alkylenoxide sowie leicht flüchtige Bestandteile entfernt werden, üblicherweise durch Destillation, Wasserdampf- oder Gasstrippen und oder anderen Methoden der Desodorierung. Falls erforderlich, kann auch eine Filtration erfolgen.

- 25 Der Katalysator kann deaktiviert und/oder aus dem Polyol abgetrennt werden. Üblicherweise wird der Katalysator; gegebenenfalls unter Verwendung von Filtrierhilfsmitteln, abfiltriert und oder abzentrifugiert werden.

- 30 Wie ausgeführt, werden die erfindungsgemäßen Polyetheralkohole vorzugsweise mit Polyisocyanaten zu Polyurethanen, bevorzugt zu Polyurethan-Schaumstoffen und thermoplastischen Polyurethanen, insbesondere zu Polyurethan-Weichschaumstoffen, umgesetzt. Dabei
- 35 können die erfindungsgemäßen Polyetheralkohole einzeln oder im Gemisch mit anderen Verbindungen mit mindestens zwei aktiven Wasserstoffatomen eingesetzt.

- Als Polyisocyanate kommen hierbei alle Isocyanate mit zwei oder
- 40 mehreren Isocyanatgruppen im Molekül zum Einsatz. Dabei können sowohl aliphatische Isocyanate, wie Hexamethylendiisocyanat (HDI) oder Isophorondiisocyanat (IPDI), oder vorzugsweise aromatische Isocyanate, wie Toluylendiisocyanat (TDI), Diphenylmethandiisocyanat (MDI) oder Mischungen aus Diphenylmethandiisocyanat und
- 45 Polymethylenpolyphenylenpolyisocyanaten (Roh-MDI) verwendet werden. Es ist auch möglich, Isocyanate einzusetzen, die durch den Einbau von Urethan-, Uretidion-, Isocyanurat-, Allophanat-,

Uretonimin- und anderen Gruppen modifiziert wurden, sogenannte modifizierte Isocyanate.

Als Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen, die im Gemisch mit den erfindungsgemäßen Polyetheralkoholen eingesetzt werden, können Amine, Mercaptane, vorzugsweise jedoch Polyole verwendet werden. Unter den Polyolen haben die Polyetherpolyole und die Polyesterpolyole die größte technische Bedeutung. Die zur Herstellung von Polyurethanen eingesetzten Polyetherpolyole werden zumeist durch basisch katalysierte Anlagerung von Alkylenoxiden, insbesondere Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, an H-funktionelle Startsubstanzen hergestellt. Polyesterpolyole werden zumeist durch Veresterung von mehrfunktionellen Carbonsäuren mit mehrfunktionellen Alkoholen hergestellt.

Zu den Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen gehören auch die Kettenverlängerer und/oder Vernetzer, die gegebenenfalls mit eingesetzt werden können. Dabei handelt es sich um mindestens zweifunktionelle Amine und/oder Alkohole mit Molekulargewichten im Bereich von 60 bis 400.

Als Treibmittel wird zumeist Wasser und bei der Reaktions-temperatur der Urethanreaktion gasförmige, gegenüber den Ausgangsstoffen der Polyurethane inerte Verbindungen, sogenannte physikalisch wirkende Treibmittel, sowie Gemische daraus eingesetzt. Als physikalisch wirkende Treibmittel werden Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, halogenierte Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, Ketone, Acetale, Ether, Inertgase wie Kohlendioxid oder Edelgase eingesetzt.

Als Katalysatoren werden insbesondere Aminverbindungen und/oder Metallverbindungen, insbesondere Schwermetallsalze und/oder metallorganische Verbindungen, eingesetzt. Insbesondere werden als Katalysatoren bekannte tertiäre Amine und/oder mit organische Metallverbindungen verwendet. Als organische Metallverbindungen kommen z.B. Zinnverbindungen in Frage, wie beispielsweise Zinn-(II)-salze von organischen Carbonsäuren, z.B. Zinn-(II)-acetat, Zinn-(II)-octoat, Zinn-(II)-ethylhexoat und Zinn-(II)-laurat und die Dialkylzinn-(IV)-salze von organischen Carbonsäuren, z.B. Dibutyl-zinndiacetat, Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinn-maleat und Dioctylzinn-diacetat. Als für diesen Zweck übliche organische Amine seien beispielhaft genannt: Triethylamin, 1,4-Diazabicyclo-[2,2,2]-octan, Tributylamin, Dimethylbenzylamin, N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-butandiamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-hexan-1,6-diamin, Dimethylcyclohexylamin, Pentamethyldipropylentriamin, Penta-

- methyldiethylentriamin, 3-Methyl-6-dimethylamino-3-azapentol, Dimethylaminopropylamin, 1,3-Bisdimethylaminobutan, Bis-(2-dimethylaminoethyl)-ether, N-Ethylmorpholin, N-Methylmorpholin, N-Cyclohexylmorpholin, 2-Dimethylamino-ethoxy-ethanol, Dimethyl-
- 5 ethanolamin, Tetramethylhexamethylendiamin, Dimethylamino-N-methyl-ethanolamin, N-Methylimidazol, N-Formyl-N,N'-dimethyl-butylendiamin, N-Dimethylaminoethylmorpholin, 3,3'-Bis-dimethyl-amino-di-n-propylamin und/oder 2,2'-Dipiparazin-diisopropylether, Diazabicyclo-(2,2,2)-octan Dimethylpiparazin, N,N'-Bis-(3-amino-
- 10 propyl)ethylendiamin und/oder Tris-(N,N-dimethylaminopropyl)-s-hexahydrotriazin, 4-Chlor-2,5-dimethyl-1-(N-methylaminoethyl)-imidazol, 2-Aminopropyl-4,5-dimethoxy-1-methylimidazol, 1-Amino-propyl-2,4,5-tributylimidazol, 1-Aminoethyl-4-hexylimidazol, 1-Aminobutyl-2,5-dimethylimidazol, 1-(3-Aminopropyl)-2-ethyl-
- 15 4-methylimidazol, 1-(3-Aminopropyl)imidazol und/oder 1-(3-Amino-propyl)-2-methylimidazol, bevorzugt 1,4-Diazabicyclo-[2,2,2]-octan und/oder Imidazole, besonders bevorzugt 1-(3-Amino-propyl)imidazol, 1-(3-Aminopropyl)-2-methylimidazol und/oder 1,4-Diazabicyclo-[2,2,2]-octan. Die beschriebenen Katalysatoren
- 20 können einzeln oder in Form von Mischungen eingesetzt werden.

Als Hilfsmittel und/oder Zusatzstoffe werden beispielsweise Trennmittel, Flammschutzmittel, Farbstoffe, Füllstoffe und/oder Verstärkungsmittel verwendet.

25

In der Technik ist es üblich, alle Einsatzstoffe mit Ausnahme der Polyisocyanate zu einer sogenannten Polyolkomponente zu vermischen und diese mit den Polyisocyanaten zum Polyurethan umzusetzen.

30

Die Herstellung der Polyurethane kann nach dem sogenannten one-shot-Verfahren oder nach dem Prepolymerverfahren erfolgen. Die Polyurethan-Weichschäume können sowohl Blockschäume als auch Formschäume sein.

35

Eine Übersicht über die Einsatzstoffe für die Herstellung von Polyurethanen sowie die dazu angewendeten Verfahren findet sich beispielsweise im Kunststoffhandbuch, Band 7 "Polyurethane", Carl-Hanser-Verlag München Wien, 1. Auflage 1966, 2. Auflage 1983

40 und 3. Auflage 1993.

Überraschenderweise zeigen die in Anwesenheit von Salzen aus den DMC-katalysierten Polyetheralkoholen hergestellten Weichschäume gegenüber solchen, denen keine Zusätze beigelegt wurden, ein

45 deutlich verbessertes Aushärteverhalten ohne Rißbildung.

10

Polyetheralkohole, denen nach dem in WO 94/03519 beschriebenen Verfahren Hydroxide zugesetzt wurden, weisen können nicht zu Polyurethan-Weichschaumstoffen verarbeitet werden. Der so hergestellte Schaumstoff weist starke, durch den ganzen Probenkörper gehende Rißbildungen auf. Darüber hinaus tritt eine starke Dunkelbraunverfärbung auf.

Demgegenüber können die erfindungsgemäßen Polyetheralkohole zu Polyurethan-Weichschaumstoffen mit einer hohen Offenzelligkeit bzw. hohen Luftdurchlässigkeit und einer störungsfreien Schaumstruktur ohne Rißbildung verarbeitet werden.

Die Erfindung soll an den nachstehenden Beispielen näher erläutert werden.

15

Beispiel 1

Herstellung des Katalysators

20 7 l stark saurer Ionenaustauscher, der sich in der Natriumform befindet (Amberlite 252 Na, Fa. Rohm&Haas), werden in eine Austauschersäule (Länge 1m, Volumen 7,7 l) gefüllt. Der Ionenaustauscher wird anschließend in die H-Form überführt, indem 10 %ige Salzsäure mit einer Geschwindigkeit von 2 Bettvolumen pro Stunde 25 9 h lang über die Austauschersäule gefahren wird, bis der Na-Gehalt im Austrag kleiner 1 ppm beträgt. Anschließend wird der Ionenaustauscher mit Wasser neutral gewaschen.

Der regenerierte Ionenaustauscher wird nun benutzt, um eine im wesentlichen alkalifreie Hexacyanocobaltsäure ($H_3[Co(CN)_6]$) herzustellen. Dazu wird eine 0,24 molare Lösung von Kaliumhexacyanocobaltat ($K_3[Co(CN)_6]$) in Wasser mit einer Geschwindigkeit von einem Bettvolumen pro Stunde über den Austauscher gefahren. Nach 2,5 Bettvolumen wird von der Kaliumhexacyanocobaltat-Lösung auf 35 Wasser gewechselt. Die erhaltenen 2,5 Bettvolumen haben im Mittel einen Gehalt von Hexacyanocobaltsäure von 4,5 Gew.-% und Alkaligehalte kleiner 1 ppm.

2000 ml einer wässrigen Hexacyanocobaltsäure-Lösung (4,4 Gew.-% $H_3[Co(CN)_6]$, K-Gehalt < 1ppm) werden auf 40°C temperiert und anschließend unter Rühren (Blattrührer, $U=500 \text{ min}^{-1}$) mit einer Lösung von 178,8 g Zn(II)-Acetat-Dihydrat in 600 g Wasser versetzt. Anschließend werden zur Suspension 350 g tert.-Butanol gegeben. Die Suspension wird bei 40°C weitere 30 min gerührt. 45 Danach wird der Feststoff abgesaugt und auf dem Filter mit

11

2000 ml tert.-Butanol gewaschen. Der so behandelte Festkörper wurde bei 50°C 16h im Vakuum getrocknet.

Das Röntgendiffraktogramm des so erhaltenen Doppelmetallcyanids
5 läßt sich monoklin indizieren.

Beispiel 2

Herstellung des Polyetheralkohols

10

In den folgenden Beispiel wurde als Starter ein Oligopropylen-glycerin mit einer Hydroxyzahl von 370 mg KOH/g benutzt, das durch eine alkalisch katalysierte Umsetzung von Glycerin mit Propylenoxid bei 105°C erhalten wurde. Die Bestimmung der

15 Hydroxylzahl erfolgte nach ASTM D 2849.

605 g des Oligopropylenglycerin wurden mit 2,14 g des Kataly-sators aus Beispiel 1 in einem Rührautoklaven unter Stickstoff-atmosphäre vermischt. Nach dem Evakuieren des Kessels wurde bei
20 125°C ein Gemisch aus 20 g Ethylenoxid und 130 g Propylenoxid zudosiert. Das fast sofortige Anspringen der Reaktion wurde erkannt an einem nur kurzzeitigen Druckanstieg auf 2,5 bar, der von einem sofortigen Druckabfall gefolgt war. Nach 10 min lag kein freies Propylenoxid bzw. Ethylenoxid im Reaktor vor. Sodann
25 wurde bei derselben Temperatur ein Gemisch aus 565,5 g Ethylen-oxid und 3690 g Propylenoxid so zugefahren, daß ein Druck von 2,6 bar abs. nicht überschritten wurde. Bereits nach 100 min war die Dosierphase beendet, nach weiteren 20 min war, wie an dem Drucksignal erkannt werden konnte, die Abreaktionsphase beendet.

30

Das so erhaltene Polyetherol wurde einmal filtriert, wobei ein Tiefenfilter verwendet wurde. Das Polyol hatte eine Hydroxylzahl von 48 mg KOH/g, eine Viskosität bei 25°C von 632 mPa.s, einen Gehalt an ungesättigten Bestandteilen von 0,0044 meq/g, einen
35 Zinkgehalt von 23 ppm und einen Cobaltgehalt von 11 ppm.

Beispiele 3-7

Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte

40

Polyol A: Polyetheralkohol nach Beispiel 2

Polyol B: 1 g einer 33 %igen wäßrigen Kaliumhydroxid-Lösung wurden mit 100 g Polyol A gemischt.

45

12

Polyol C: 1 g einer 33%igen wäßrigen Kaliumphosphat-Lösung wurden mit 100 g Polyol A gemischt.

5 Lupragen[®] N201: 1,4-Diazabicyclo-[2,2,2]-octan (33 %) in
Dipropylenglykol (67 %) (BASF Aktiengesellschaft)

Lupragen[®] N206: Bis-(2-Dimethylaminoethyl)ether (70 %) in
Dipropylenglykol (30 %) (BASF Aktiengesellschaft)

10 Kosmus[®] 29: Zinn-II-Salz der Ethylhexansäure (Goldschmidt AG)

Tegostab[®] BF 2370: Silikonstabilisator (Goldschmidt AG)

15 Lupranat[®] T80: 2,4-/2,6-Toluylendiisocyanatgemisch
(BASF Aktiengesellschaft)

Die genannten Ausgangsprodukte wurden in den in Tabelle 1 aufgeführten Mengenverhältnissen zur Umsetzung gebracht.

20 Alle Komponenten außer dem Isocaynat Lupranat[®] T80 A wurden
zunächst durch intensives Mischen zu einer Polyolkomponente
vereinigt. Danach wurde das Lupranat[®] T80 A unter Rühren hinzu-
gegeben und die Reaktionsmischung in eine offene Form vergossen,
worin sie zum Polyurethan-Schaumstoff ausschäumte. Die Kennwerte
25 der erhaltenen Schäume sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 1

	Beispiel	3	4	5	6
30	Polyol A [g]	1000	999	999	999
	Polyol B [g]	-	1	-	-
	Polyol C [g]	-	-	1	-
	BF 2370 [g]	10	10	10	10
	N201/206 3:1 [g]	2	2	2	2
35	K 29 [g]	3,4	3,4	3,4	3,4
	Wasser [g]	45	45	45	45
	T 80 [g]	487,46	487,46	487,46	487,46
	Index	110			

40

45

Tabelle 2

	Beispiel	3	4	5	6
	Startzeit [s]	11	—	10	12
5	Abbindezeit [s]	75	—	80	90
	Steigzeit [s]	80	—	85	95
	Steighöhe [mm]	285	—	285	270
	Steighöhe nach 5 min [mm]	270	—	280	265
10	Luftdurchlässigkeit [mmWS]	400	—	350	25
	Aussehen des Schaums	Riß- bildung	Unbrauch- barer Schaum	Homogen, feinzellig	Homogen, feinzellig

15

20

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung Polyurethanen durch Umsetzung mindestens eines Polyisocyanats mit mindestens einer Verbindung mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen, dadurch gekennzeichnet, daß als Verbindung mit mindestens zwei aktiven Wasserstoffatomen mindestens ein Polyetheralkohol eingesetzt wird, hergestellt durch Anlagerung von Alkylenoxiden an H-funktionelle Startsubstanzen mittels Multimetallcyanid-Katalyse, und die Umsetzung in Anwesenheit von mindestens einem Metallsalz durchgeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallsalz $M^{(A+)}_a X^{(B-)}_b$ ausgewählt ist aus:

M = Li, Na, K, Rb Cs, NH_4 , Be, Mg, Ca, Sr, Ba, B, Al und
 X = anorganisches und organische Anionen, wobei

A⁺ die Wertigkeit des Kations,
 B⁻ die Wertigkeit des Anions,
 a und b ganze Zahlen

bedeuten mit der Maßgabe, daß die Elektroneutralität der Verbindung gewährleistet ist.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallsalz $M^{(A+)}_a X^{(B-)}_b$ ausgewählt ist aus:

M^(A+) = Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} und
 X^(B-) = F^- , Cl^- , ClO^- , ClO_3^- , ClO_4^- , Br^- , I^- , JO_3^- , CN^- ,
 OCN^- , NO_2^- , NO_3^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , S^{2-} , SH^- , HSO_3^- , SO_3^{2-} , HSO_4^- ,
 SO_4^{2-} , $S_2O_2^{2-}$, $S_2O_3^{2-}$, $S_2O_4^{2-}$, $S_2O_5^{2-}$, $S_2O_6^{2-}$, $S_2O_7^{2-}$, $S_2O_8^{2-}$,
 $H_2PO_2^-$, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $P_2O_7^{4-}$, $(OC_nH_{2n+1})^-$,
 $(C_nH_{2n-1}O_2)^-$, $(C_{n+1}H_{2n-2}O_4)^{2-}$ mit n = 1-20

und deren Mischsalze und Mischungen, wobei

A⁺ die Wertigkeit des Kations,
 B⁻ die Wertigkeit des Anions,
 a und b ganze Zahlen

bedeuten mit der Maßgabe, daß die Elektroneutralität der Verbindung gewährleistet ist.

15

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallsalz $M^{(A+)}_a X^{(B-)}_b$ ausgewählt ist aus:

$M^{(A+)} = Li^+, Na^+, K^+, NH_4^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}$, und

- 5 $X^{(B-)} = F^-, Cl^-, Br^-, J^-, NO_3^-, HCO_3^-, CO_3^{2-}, HSO_4^-, SO_4^{2-}, H_2PO_4^-,$
 $HPO_4^{2-}, PO_4^{3-}, (OC_nH_{2n+1})^-, (C_nH_{2n-1}O_2)^-, (C_{n+1}H_{2n-2}O_4)^{2-}$ mit n
 $= 1-20$

und deren Mischsalze und Mischungen, wobei

10

A^+ die Wertigkeit des Kations,
 B^- die Wertigkeit des Anions,
 a und b ganze Zahlen

15

bedeuten mit der Maßgabe, daß die Elektroneutralität der Verbindung gewährleistet ist.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallsalz in der Verbindung mit mindestens

20

zwei aktiven Wasserstoffatomen gelöst ist.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-5 dadurch gekennzeichnet, daß das Metallsalz im Polyisocyanat gelöst ist.

- 25 7. Verfahren nach den Ansprüchen 1-6, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallsalz in einer Menge von 0,1 bis 50 ppm, bezogen auf die Verbindung mit mindestens zwei aktiven Wasserstoffatomen, eingesetzt wird.

- 30 8. Polyurethan, herstellbar nach einem der Ansprüche 1 bis 7.

9. Polyurethan-Weichschaumstoff, herstellbar nach einem der Ansprüche 1 bis 8.

- 35 10. Polyetheralkohole, herstellbar durch Umsetzung von H-funktionalen Verbindungen mit Alkylenoxiden unter Verwendung von Multimetallcyaniden als Katalysatoren, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens ein Metallsalz enthalten.

40

45



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/03229

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08G18/48 C08K3/00 C08G18/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 553 848 A (ASAHI GLASS CO LTD) 4 August 1993 (1993-08-04) page 2, line 1 -page 4, line 29 page 7, line 41 - line 61 page 9, line 51 - line 58 example 1; tables 1-3	1-5,8-10
X	US 5 605 939 A (HAGER STANLEY L) 25 February 1997 (1997-02-25) column 3, line 61 -column 4, line 57 example 2; table 2	1,5,8-10
X	EP 0 406 440 A (ASAHI GLASS CO LTD) 9 January 1991 (1991-01-09) page 3, line 8 -page 5, line 19 page 13, line 14 -page 14, line 24 claims 1-4	10
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 August 2000

Date of mailing of the international search report

29/08/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Neugebauer, U

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/03229

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 200 701 A (JAMES DAVID B ET AL) 29 April 1980 (1980-04-29) column 1, line 4 -column 2, line 22 example 2; table 2 example 1 -----	10
X	US 5 357 038 A (REISCH JOHN W ET AL) 18 October 1994 (1994-10-18) cited in the application examples 1,2; table I claim 1 -----	1,2,5,7, 8,10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/03229

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0553848 A	04-08-1993	DE 69324287 D	12-05-1999
		DE 69324287 T	19-08-1999
		JP 5305629 A	19-11-1993
		US 5437822 A	01-08-1995
US 5605939 A	25-02-1997	AU 1544897 A	20-08-1997
		BR 9706974 A	06-04-1999
		CA 2241627 A	31-07-1997
		CN 1209820 A	03-03-1999
		DE 69700406 D	16-09-1999
		DE 69700406 T	23-03-2000
		WO 9727236 A	31-07-1997
		EP 0876416 A	11-11-1998
		ES 2135287 T	16-10-1999
		US 5648559 A	15-07-1997
EP 0406440 A	09-01-1991	WO 9007537 A	12-07-1990
		JP 2276821 A	13-11-1990
		JP 2989625 B	13-12-1999
US 4200701 A	29-04-1980	GB 1590472 A	03-06-1981
		US 4281072 A	28-07-1981
US 5357038 A	18-10-1994	US 5266681 A	30-11-1993
		AU 7484794 A	22-03-1995
		EP 0716665 A	19-06-1996
		WO 9506676 A	09-03-1995
		AU 4678793 A	03-03-1994
		DE 69321474 D	12-11-1998
		DE 69321474 T	27-05-1999
		EP 0654056 A	24-05-1995
		ES 2124317 T	01-02-1999
		JP 7509521 T	19-10-1995
		WO 9403519 A	17-02-1994



A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 C08G18/48 C08K3/00 C08G18/24

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G C08K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 553 848 A (ASAHI GLASS CO LTD) 4. August 1993 (1993-08-04) Seite 2, Zeile 1 - Seite 4, Zeile 29 Seite 7, Zeile 41 - Zeile 61 Seite 9, Zeile 51 - Zeile 58 Beispiel 1; Tabellen 1-3	1-5,8-10
X	US 5 605 939 A (HAGER STANLEY L) 25. Februar 1997 (1997-02-25) Spalte 3, Zeile 61 - Spalte 4, Zeile 57 Beispiel 2; Tabelle 2	1,5,8-10
X	EP 0 406 440 A (ASAHI GLASS CO LTD) 9. Januar 1991 (1991-01-09) Seite 3, Zeile 8 - Seite 5, Zeile 19 Seite 13, Zeile 14 - Seite 14, Zeile 24 Ansprüche 1-4	10
	— — — — — — / —	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

18. August 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

29/08/2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Neugebauer, U

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 200 701 A (JAMES DAVID B ET AL) 29. April 1980 (1980-04-29) Spalte 1, Zeile 4 -Spalte 2, Zeile 22 Beispiel 2; Tabelle 2 Beispiel 1	10
X	US 5 357 038 A (REISCH JOHN W ET AL) 18. Oktober 1994 (1994-10-18) in der Anmeldung erwähnt Beispiele 1,2; Tabelle I Anspruch 1	1,2,5,7, 8,10

INTERNATIONALER RESEARCHBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/03229

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0553848 A	04-08-1993	DE 69324287 D DE 69324287 T JP 5305629 A US 5437822 A	12-05-1999 19-08-1999 19-11-1993 01-08-1995
US 5605939 A	25-02-1997	AU 1544897 A BR 9706974 A CA 2241627 A CN 1209820 A DE 69700406 D DE 69700406 T WO 9727236 A EP 0876416 A ES 2135287 T US 5648559 A	20-08-1997 06-04-1999 31-07-1997 03-03-1999 16-09-1999 23-03-2000 31-07-1997 11-11-1998 16-10-1999 15-07-1997
EP 0406440 A	09-01-1991	WO 9007537 A JP 2276821 A JP 2989625 B	12-07-1990 13-11-1990 13-12-1999
US 4200701 A	29-04-1980	GB 1590472 A US 4281072 A	03-06-1981 28-07-1981
US 5357038 A	18-10-1994	US 5266681 A AU 7484794 A EP 0716665 A WO 9506676 A AU 4678793 A DE 69321474 D DE 69321474 T EP 0654056 A ES 2124317 T JP 7509521 T WO 9403519 A	30-11-1993 22-03-1995 19-06-1996 09-03-1995 03-03-1994 12-11-1998 27-05-1999 24-05-1995 01-02-1999 19-10-1995 17-02-1994



Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 0050/049917	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP00/03229	International filing date (day/month/year) 11 April 2000 (11.04.00)	Priority date (day/month/year) 20 April 1999 (20.04.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08G 18/48, C08K 3/00, C08G 18/24		
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of 6 sheets, including this cover sheet.

☒ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of 2 sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☒ Certain defects in the international application
- VIII ☒ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 13 October 2000 (13.10.00)	Date of completion of this report 07 June 2001 (07.06.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP00/03229

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

- ☒ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages 1-13, as originally filed,
 pages _____, filed with the demand,
 pages _____, filed with the letter of _____,
 pages _____, filed with the letter of _____.
- ☒ the claims, Nos. _____, as originally filed,
 Nos. _____, as amended under Article 19,
 Nos. _____, filed with the demand,
 Nos. 1-8, filed with the letter of 27 February 2001 (27.02.2001),
 Nos. _____, filed with the letter of _____.
- ☐ the drawings, sheets/fig _____, as originally filed,
 sheets/fig _____, filed with the demand,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:



V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**1. Statement**

Novelty (N)	Claims	1-8	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-8	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-8	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

Reference is made to the following document:

D4 = US-A-5 357 038 (REISCH JOHN W ET AL.), 18
October 1994 (1994-10-18) mentioned in the
application.

1. Novelty (PCT Article 33(2)):

The subject matter of the present Claims 1-8 is novel in comparison with the prior art cited in the international search report. None of the documents cited in the international search report mentions a process for producing polyurethanes by reacting polyisocyanates with polyols, polyether polyols that have been produced by the addition of alkylene oxides to H-functional starter substances by means of multimetallic cyanide (DMC) catalysis and the reaction being carried out in the presence of at least one metallic salt being used as polyols.

2. Inventive Step (PCT Article 33(3)):

The subject matter of the present Claims 1-8 also involves an inventive step because neither D4 alone - which is considered to be the closest prior art - or in conjunction with any other document cited in



the international search report suggest the claimed process for the following reasons:

D4 discloses a process for producing polyether alcohols using DMC catalysts. To increase reactivity, alkali and alkaline earth metal oxides and hydroxides are admixed to the polyols after removal of the DMC catalyst.

The process claimed in the present claims differs from the process known from D4 in that, to increase reactivity, the metallic salts described in Claim 1 are added to the polyols without removing the DMC catalysts.

In comparison with the teaching from D4, the problem addressed by the present application is the making available of another satisfactory process for increasing the reactivity of polyether alcohols that have been produced using DMC catalysts, said polyether alcohols also being suitable for producing polyurethane flexible foam materials having good physical properties.

The applicant has shown in examples and comparative examples that the problem addressed could be solved by the subject matter of the application.

Because the applicant has proven in comparative Example 4 that polyether polyols (Example 5) produced by the process according to Claims 1-5 have led to polyurethane flexible foam materials with clearly improved properties in comparison to those produced according to D4 and also that no other document has suggested the claimed process, the



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 00/03229

involvement of an inventive step can be recognized
for the subject matter of the application.



VII. Certain defects in the international application

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:

The German word "weisen" in line 2 on page 10 of the description is superfluous.



VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

- 1) The inclusion of the NH_4 ion in the list of metallic salts in Claim 2 is misleading and makes this claim unclear (PCT Article 6).
- 2) The feature "0.1 ppm" in Claim 5 is not mentioned in the description. Hence, the description does not support Claim 5, contrary to PCT Article 6.
- 3) The composition for Example 6 on page 12 of the description appears to be incomplete (the value for polymer C).



VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT



(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 0050/049917	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/03229	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 11/04/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 20/04/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C08G18/48		
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT		

1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 6 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
- ☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).
- Diese Anlagen umfassen insgesamt 2 Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☒ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☒ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 13/10/2000	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 07.06.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Puttins, U Tel. Nr. +49 89 2399 8661 



,

,

I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):
Beschreibung, Seiten:

1-13 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-8 eingegangen am 28/02/2001 mit Schreiben vom 27/02/2001

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☐ Ansprüche, Nr.:
- ☐ Zeichnungen, Blatt:



5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-8
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	1-8
	Nein: Ansprüche	
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-8
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen
siehe Beiblatt

VII. Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung

Es wurde festgestellt, daß die internationale Anmeldung nach Form oder Inhalt folgende Mängel aufweist:
siehe Beiblatt

VIII. Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:
siehe Beiblatt



Zu Punkt V

Begründete Feststellung nach Regel 66.2(a)(ii) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

Es wird auf das folgende Dokument verwiesen:

D4: US-A-5 357 038 (REISCH JOHN W ET AL) 18. Oktober 1994 (1994-10-18)
(in der Anmeldung erwähnt)

1. Neuheit (Art.33(2) PCT):

Der Gegenstand vorliegender Ansprüche 1 bis 8 ist neu im Vergleich zum Stand der Technik, wie er im Internationalen Recherchenbericht zitiert worden ist. In keinem der im Internationalen Recherchenbericht genannten Dokumente ist nämlich ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen durch Umsetzung von Polyisocyanaten mit Polyolen genannt, wobei als Polyole Polyether-polyole eingesetzt werden, die durch Anlagerung von Alkylenoxiden an H-funktionelle Startsubstanzen mittels Multimetalcyanid (DMC)-Katalyse hergestellt worden sind, und die Umsetzung in Anwesenheit von mindestens einem Metallsalz durchgeführt wird.

2. Erfinderische Tätigkeit (Art.33(3) PCT):

Der Gegenstand vorliegender Ansprüche 1 bis 8 beruht auch auf einer erfinderischen Tätigkeit, da weder in D4, das als nächstliegender Stand der Technik betrachtet werden kann, allein noch in Verbindung mit einem anderen, im Internationalen Recherchenbericht genannten, Dokument aus den folgenden Gründen ein Hinweis auf das beanspruchte Verfahren zu entnehmen ist:

D4 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen unter Verwendung von DMC-Katalysatoren. Dabei werden zur Erhöhung der Reaktivität den Polyolen nach der Entfernung des DMC-Katalysators Alkali- und Erdalkalimetalloxide und -hydroxide zugesetzt.



Das in vorliegenden Ansprüchen beanspruchte Verfahren unterscheidet sich von dem aus D4 bekannten Verfahren dadurch, daß zur Erhöhung der Reaktivität den Polyolen die in Anspruch 1 beschriebenen Metallsalze zugesetzt werden, ohne die DMC-Katalysatoren zu entfernen.

Im Vergleich zur Lehre aus D4 besteht die Aufgabe in vorliegender Anmeldung darin, ein weiteres gutes Verfahren zur Erhöhung der Reaktivität von Polyetheralkoholen, die mittels DMC-Katalysatoren hergestellt worden sind, zur Verfügung zu stellen, wobei diese Polyetheralkohole zur Herstellung von Polyurethan-Weichschaumstoffen mit guten physikalischen Eigenschaften geeignet sein sollen.

Die Anmelderin hat in Beispielen und Vergleichsbeispielen gezeigt, daß die gestellte Aufgabe durch den Anmeldungsgegenstand gelöst werden konnte.

Da die Anmelderin im Vergleichsbeispiel 4 bewiesen hat, daß die nach dem Verfahren gemäß Ansprüchen 1-5 hergestellten Polyetherpolyole (Beispiel 5) zu Polyurethan-weichschaumstoffen mit eindeutig verbesserten Eigenschaften im Vergleich zu denjenigen nach D4 hergestellten geführt haben, und auch aus keinem weiteren Dokument das beanspruchte Verfahren nahegelegt wurde, kann das Beruhen des Anmeldungsgegenstandes auf einer erfinderischen Tätigkeit anerkannt werden.

Zu Punkt VII

Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung

Auf Seite 10 der Beschreibung ist das Wort "weisen" in Zeile 2 überflüssig.

Zu Punkt VIII

Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

1) Im Anspruch 2 ist die Aufführung des Ions NH_4 in der Liste der Metallsalze irreführend und macht daher diesen Anspruch unklar (Art.6 PCT).



2) Das Merkmal "0,1 ppm" in Anspruchs 5 wird in der Beschreibung nicht genannt. Der Anspruch 5 wird daher nicht, wie in Artikel 6 PCT vorgeschrieben, von der Beschreibung gestützt.

3) Auf Seite 12 der Beschreibung scheint die Zusammensetzung für Beispiel 6 unvollständig zu sein (Wert für Polymer C).



Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen durch Umsetzung
 5 mindestens eines Polyisocyanats mit mindestens einer Verbindung mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen, dadurch gekennzeichnet, daß als Verbindung mit mindestens zwei aktiven Wasserstoffatomen mindestens ein
 10 Polyetheralkohol eingesetzt wird, hergestellt durch Anlagerung von Alkylenoxiden an H-funktionelle Startsubstanzen mittels Multimetallcyanid-Katalyse, und die Umsetzung in Anwesenheit von mindestens einem Metallsalz der allgemeinen Formel
- 15 $M^{(A+)}_a X^{(B-)}_b$, wobei
- M ausgewählt ist aus Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} .
- 20 X ausgewählt ist aus F^- , Cl^- , ClO^- , ClO_3^- , ClO_4^- , Br^- , I^- , JO_3^- , CN^- , OCN^- , NO_2^- , NO_3^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , S^{2-} , SH^- , HSO_3^- , SO_3^{2-} , HSO_4^- , SO_4^{2-} , $S_2O_2^{2-}$, $S_2O_3^{2-}$, $S_2O_4^{2-}$, $S_2O_5^{2-}$, $S_2O_6^{2-}$, $S_2O_7^{2-}$, $S_2O_8^{2-}$, $H_2PO_2^-$, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $P_2O_7^{4-}$, $(OC_nH_{2n+1})^-$, $(C_nH_{2n-1}O_2)^-$, $(C_{n+1}H_{2n-2}O_4)^{2-}$ mit $n = 1-20$ und deren Mischsalze
 25 und Mischungen, wobei
- A^+ die Wertigkeit des Kations,
 B^- die Wertigkeit des Anions,
 a und b ganze Zahlen
- 30 bedeuten mit der Maßgabe, daß die Elektroneutralität der Verbindung gewährleistet ist, durchgeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das
 35 Metallsalz $M^{(A+)}_a X^{(B-)}_b$ ausgewählt ist aus:
- $M^{(A+)} = Li^+$, Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , und
 $X^{(B-)} = F^-$, Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , HSO_4^- , SO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $(OC_nH_{2n+1})^-$, $(C_nH_{2n-1}O_2)^-$, $(C_{n+1}H_{2n-2}O_4)^{2-}$ mit
 40 $n = 1-20$
- und deren Mischsalze und Mischungen, wobei
- A^+ die Wertigkeit des Kations,
 45 B^- die Wertigkeit des Anions,
 a und b ganze Zahlen



15

bedeuten mit der Maßgabe, daß die Elektroneutralität der Verbindung gewährleistet ist.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallsalz in der Verbindung mit mindestens zwei aktiven Wasserstoffatomen gelöst ist.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallsalz im Polyisocyanat gelöst ist.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallsalz in einer Menge von 0,1 bis 50 ppm, bezogen auf die Verbindung mit mindestens zwei aktiven Wasserstoffatomen, eingesetzt wird.
6. Polyurethan, herstellbar nach einem der Ansprüche 1 bis 5.
7. Polyurethan-Weichschaumstoff, herstellbar nach einem der Ansprüche 1 bis 6.
8. Polyetheralkohole, herstellbar durch Umsetzung von H-funktionalen Verbindungen mit Alkylenoxiden unter Verwendung von Multimetallcyaniden als Katalysatoren, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens ein Metallsalz der allgemeinen Formel
- $$M^{(A+)}_a X^{(B-)}_b, \text{ wobei}$$
- M ausgewählt ist aus Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} ,
- X ausgewählt ist aus F^- , Cl^- , ClO^- , ClO_3^- , ClO_4^- , Br^- , I^- , JO_3^- , CN^- , OCN^- , NO_2^- , NO_3^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , S^{2-} , SH^- , HSO_3^- , SO_3^{2-} , HSO_4^- , SO_4^{2-} , $S_2O_2^{2-}$, $S_2O_3^{2-}$, $S_2O_4^{2-}$, $S_2O_5^{2-}$, $S_2O_6^{2-}$, $S_2O_7^{2-}$, $S_2O_8^{2-}$, $H_2PO_2^-$, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $P_2O_7^{4-}$, $(OC_nH_{2n+1})^-$, $(C_nH_{2n-1}O_2)^-$, $(C_{n+1}H_{2n-2}O_4)^{2-}$ mit $n = 1-20$ und deren Mischsalze und Mischungen, wobei
- A^+ die Wertigkeit des Kations,
 B^- die Wertigkeit des Anions,
a und b ganze Zahlen

bedeuten mit der Maßgabe, daß die Elektroneutralität der Verbindung gewährleistet ist, durchgeführt wird, enthalten.



We claim:

1. A process for producing polyurethanes by reacting at least one polyisocyanate with at least one compound containing at least two hydrogen atoms which are reactive toward isocyanate groups, wherein the compound containing at least two active hydrogen atoms which is used is at least one polyether alcohol prepared by addition of alkylene oxides onto H-functional initiator substances by means of multimetal cyanide catalysis and the reaction is carried out in the presence of at least one metal salt.

2. A process as claimed in claim 1, wherein the metal salt $M^{(A+)}_a X^{(B-)}_b$ is selected from among:

M = Li, Na, K, Rb, Cs, NH_4 , Be, Mg, Ca, Sr, Ba, B, Al and
X = inorganic and organic anions, where

- A⁺ is the valence of the cation,
B⁻ is the valence of the anion and
a and b are integers,

with the proviso that the compound is electrically neutral.

3. A process as claimed in claim 1 or 2, wherein the metal salt $M^{(A+)}_a X^{(B-)}_b$ is selected from among:

- $M^{(A+)} = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, NH_4^+, Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$
and
 $X^{(B-)} = F^-, Cl^-, ClO^-, ClO_3^-, ClO_4^-, Br^-, I^-, IO_3^-, CN^-,$
 $OCN^-, NO_2^-, NO_3^-, HCO_3^-, CO_3^{2-}, S^{2-}, SH^-, HSO_3^-, SO_3^{2-}, HSO_4^-,$
 $SO_4^{2-}, S_2O_2^{2-}, S_2O_3^{2-}, S_2O_4^{2-}, S_2O_5^{2-}, S_2O_6^{2-}, S_2O_7^{2-}, S_2O_8^{2-},$
 $H_2PO_2^-, H_2PO_4^-, HPO_4^{2-}, PO_4^{3-}, P_2O_7^{4-}, (OC_nH_{2n+1})^-,$
 $(C_nH_{2n-1}O_2)^-, (C_{n+1}H_{2n-2}O_4)^{2-}$ where n = 1-20

and their mixed salts and mixtures, where

- A⁺ is the valence of the cation,
B⁻ is the valence of the anion and
a and b are integers,

with the proviso that the compound is electrically neutral.

4. A process as claimed in any of claims 1 to 3, wherein the metal salt $M^{(A+)}_a X^{(B-)}_b$ is selected from among:



14

$M^{(A+)} = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{ and}$
 $X^{(B-)} = \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{NO}_3^-, \text{HCO}_3^-, \text{CO}_3^{2-}, \text{HSO}_4^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{H}_2\text{PO}_4^-,$
 $\text{HPO}_4^{2-}, \text{PO}_4^{3-}, (\text{OC}_n\text{H}_{2n+1})^-, (\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{O}_2)^-, (\text{C}_{n+1}\text{H}_{2n-2}\text{O}_4)^{2-}$ where
 $n = 1-20$

5

and their mixed salts and mixtures, where

A^+ is the valence of the cation,

B^- is the valence of the anion and

10

a and b are integers,

with the proviso that the compound is electrically neutral.

15

5. A process as claimed in any of claims 1 to 4, wherein the metal salt is dissolved in the compound having at least two active hydrogen atoms.

20

6. A process as claimed in any of claims 1 - 5, wherein the metal salt is dissolved in the polyisocyanate.

7. A process as claimed in any of claims 1 - 6, wherein the metal salt is used in an amount of from 0.1 to 50 ppm, based on the compound having at least two active hydrogen atoms.

25

8. A polyurethane which can be produced as claimed in any of claims 1 to 7.

9. A flexible polyurethane foam which can be produced as claimed in any of claims 1 to 8.

30

10. A polyether alcohol which can be prepared by reacting H-functional compounds with alkylene oxides using multimetal cyanides as catalysts and which contains at least one metal salt.

35

40

45



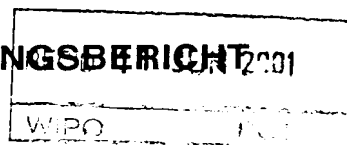
VERTRAG ÜBER INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

T16

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)



Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 0050/049917	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/03229	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 11/04/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 20/04/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C08G18/48		
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT		



- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 6 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.

☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

 Diese Anlagen umfassen insgesamt 2 Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☒ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☒ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 13/10/2000	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 07.06.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Puttins, U Tel. Nr. +49 89 2399 8661 



I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):
Beschreibung, Seiten:

1-13 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-8 eingegangen am 28/02/2001 mit Schreiben vom 27/02/2001

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☐ Ansprüche, Nr.:
- ☐ Zeichnungen, Blatt:



5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-8
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	1-8
	Nein: Ansprüche	
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-8
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen
siehe Beiblatt

VII. Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung

Es wurde festgestellt, daß die internationale Anmeldung nach Form oder Inhalt folgende Mängel aufweist:
siehe Beiblatt

VIII. Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:
siehe Beiblatt



Zu Punkt V

Begründete Feststellung nach Regel 66.2(a)(ii) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

Es wird auf das folgende Dokument verwiesen:

D4: US-A-5 357 038 (REISCH JOHN W ET AL) 18. Oktober 1994 (1994-10-18)
(in der Anmeldung erwähnt)

1. Neuheit (Art.33(2) PCT):

Der Gegenstand vorliegender Ansprüche 1 bis 8 ist neu im Vergleich zum Stand der Technik, wie er im Internationalen Recherchenbericht zitiert worden ist. In keinem der im Internationalen Recherchenbericht genannten Dokumente ist nämlich ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen durch Umsetzung von Polyisocyanaten mit Polyolen genannt, wobei als Polyole Polyether-polyole eingesetzt werden, die durch Anlagerung von Alkylenoxiden an H-funktionelle Startsubstanzen mittels Multimetallcyanid (DMC)-Katalyse hergestellt worden sind, und die Umsetzung in Anwesenheit von mindestens einem Metallsalz durchgeführt wird.

2. Erfinderische Tätigkeit (Art.33(3) PCT):

Der Gegenstand vorliegender Ansprüche 1 bis 8 beruht auch auf einer erfinderischen Tätigkeit, da weder in D4, das als nächstliegender Stand der Technik betrachtet werden kann, allein noch in Verbindung mit einem anderen, im Internationalen Recherchenbericht genannten, Dokument aus den folgenden Gründen ein Hinweis auf das beanspruchte Verfahren zu entnehmen ist:

D4 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen unter Verwendung von DMC-Katalysatoren. Dabei werden zur Erhöhung der Reaktivität den Polyolen nach der Entfernung des DMC-Katalysators Alkali- und Erdalkalimetalloxide und -hydroxide zugesetzt.



Das in vorliegenden Ansprüchen beanspruchte Verfahren unterscheidet sich von dem aus D4 bekannten Verfahren dadurch, daß zur Erhöhung der Reaktivität den Polyolen die in Anspruch 1 beschriebenen Metallsalze zugesetzt werden, ohne die DMC-Katalysatoren zu entfernen.

Im Vergleich zur Lehre aus D4 besteht die Aufgabe in vorliegender Anmeldung darin, ein weiteres gutes Verfahren zur Erhöhung der Reaktivität von Polyetheralkoholen, die mittels DMC-Katalysatoren hergestellt worden sind, zur Verfügung zu stellen, wobei diese Polyetheralkohole zur Herstellung von Polyurethan-Weichschaumstoffen mit guten physikalischen Eigenschaften geeignet sein sollen.

Die Anmelderin hat in Beispielen und Vergleichsbeispielen gezeigt, daß die gestellte Aufgabe durch den Anmeldungsgegenstand gelöst werden konnte.

Da die Anmelderin im Vergleichsbeispiel 4 bewiesen hat, daß die nach dem Verfahren gemäß Ansprüchen 1-5 hergestellten Polyetherpolyole (Beispiel 5) zu Polyurethan-weichschaumstoffen mit eindeutig verbesserten Eigenschaften im Vergleich zu denjenigen nach D4 hergestellten geführt haben, und auch aus keinem weiteren Dokument das beanspruchte Verfahren nahegelegt wurde, kann das Beruhen des Anmeldungsgegenstandes auf einer erfinderischen Tätigkeit anerkannt werden.

Zu Punkt VII

Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung

Auf Seite 10 der Beschreibung ist das Wort "weisen" in Zeile 2 überflüssig.

Zu Punkt VIII

Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

1) Im Anspruch 2 ist die Aufführung des Ions NH_4 in der Liste der Metallsalze irreführend und macht daher diesen Anspruch unklar (Art.6 PCT).



2) Das Merkmal "0,1 ppm" in Anspruchs 5 wird in der Beschreibung nicht genannt. Der Anspruch 5 wird daher nicht, wie in Artikel 6 PCT vorgeschrieben, von der Beschreibung gestützt.

3) Auf Seite 12 der Beschreibung scheint die Zusammensetzung für Beispiel 6 unvollständig zu sein (Wert für Polymer C).



Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen durch Umsetzung
 5 mindestens eines Polyisocyanats mit mindestens einer Verbindung mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen, dadurch gekennzeichnet, daß als Verbindung mit mindestens zwei aktiven Wasserstoffatomen mindestens ein
 10 Polyetheralkohol eingesetzt wird, hergestellt durch Anlagerung von Alkylenoxiden an H-funktionelle Startsubstanzen mittels Multimetallcyanid-Katalyse, und die Umsetzung in Anwesenheit von mindestens einem Metallsalz der allgemeinen Formel

- 15 $M^{(A+)}_a X^{(B-)}_b$, wobei

M ausgewählt ist aus Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} .

- 20 X ausgewählt ist aus F^- , Cl^- , ClO^- , ClO_3^- , ClO_4^- , Br^- , J^- , JO_3^- , CN^- , OCN^- , NO_2^- , NO_3^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , S^{2-} , SH^- , HSO_3^- , SO_3^{2-} , HSO_4^- , SO_4^{2-} , $S_2O_2^{2-}$, $S_2O_3^{2-}$, $S_2O_4^{2-}$, $S_2O_5^{2-}$, $S_2O_6^{2-}$, $S_2O_7^{2-}$, $S_2O_8^{2-}$, $H_2PO_2^-$, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $P_2O_7^{4-}$, $(OC_nH_{2n+1})^-$, $(C_nH_{2n-1}O_2)^-$, $(C_{n+1}H_{2n-2}O_4)^{2-}$ mit $n = 1-20$ und deren Mischsalze
 25 und Mischungen, wobei

A^+ die Wertigkeit des Kations,
 B^- die Wertigkeit des Anions,
 a und b ganze Zahlen

- 30 bedeuten mit der Maßgabe, daß die Elektroneutralität der Verbindung gewährleistet ist, durchgeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das
 35 Metallsalz $M^{(A+)}_a X^{(B-)}_b$ ausgewählt ist aus:

$M^{(A+)} = Li^+$, Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , und
 $X^{(B-)} = F^-$, Cl^- , Br^- , J^- , NO_3^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , HSO_4^- , SO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $(OC_nH_{2n+1})^-$, $(C_nH_{2n-1}O_2)^-$, $(C_{n+1}H_{2n-2}O_4)^{2-}$ mit
 40 $n = 1-20$

und deren Mischsalze und Mischungen, wobei

- 45 A^+ die Wertigkeit des Kations,
 B^- die Wertigkeit des Anions,
 a und b ganze Zahlen



15

bedeuten mit der Maßgabe, daß die Elektroneutralität der Verbindung gewährleistet ist.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallsalz in der Verbindung mit mindestens zwei aktiven Wasserstoffatomen gelöst ist.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallsalz im Polyisocyanat gelöst ist.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallsalz in einer Menge von 0,1 bis 50 ppm, bezogen auf die Verbindung mit mindestens zwei aktiven Wasserstoffatomen, eingesetzt wird.
6. Polyurethan, herstellbar nach einem der Ansprüche 1 bis 5.
7. Polyurethan-Weichschaumstoff, herstellbar nach einem der Ansprüche 1 bis 6.
8. Polyetheralkohole, herstellbar durch Umsetzung von H-funktionellen Verbindungen mit Alkylenoxiden unter Verwendung von Multimetallcyaniden als Katalysatoren, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens ein Metallsalz der allgemeinen Formel

$$M^{(A+)}_a X^{(B-)}_b$$
 wobei

M ausgewählt ist aus Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} ,

X ausgewählt ist aus F^- , Cl^- , ClO^- , ClO_3^- , ClO_4^- , Br^- , J^- , JO_3^- , CN^- , OCN^- , NO_2^- , NO_3^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , S^{2-} , SH^- , HSO_3^- , SO_3^{2-} , HSO_4^- , SO_4^{2-} , $S_2O_2^{2-}$, $S_2O_3^{2-}$, $S_2O_4^{2-}$, $S_2O_5^{2-}$, $S_2O_6^{2-}$, $S_2O_7^{2-}$, $S_2O_8^{2-}$, $H_2PO_2^-$, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $P_2O_7^{4-}$, $(OC_nH_{2n+1})^-$, $(C_nH_{2n-1}O_2)^-$, $(C_{n+1}H_{2n-2}O_4)^{2-}$ mit $n = 1-20$ und deren Mischsalze und Mischungen, wobei

A^+ die Wertigkeit des Kations,
 B^- die Wertigkeit des Anions,
 a und b ganze Zahlen

bedeuten mit der Maßgabe, daß die Elektroneutralität der Verbindung gewährleistet ist, durchgeführt wird, enthalten.

